(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4-1
2024

УДК: 669.292.33 10.70769/3030-3214.SRT.2.4.2024.58

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД





Каюмов Ойбек Азамат угли
Доцент, Каршинский инженерно-экономический институт, Карши, Узюекистан
E-mail: oybekqayumov@mail.ru
ORCID ID: 0000-0003-4620-6429

Узоков Шахризод Зафаржон угли
Каршинский инженерно-экономический институт, Карши, Узюекистан
E-mail: uzoqovshahrizod73@gmail.com
ORCID ID: 0009-0006-4886-1290

Аннотация. *Ванадий является одним из широко применяемых металлов в различных отраслях современного производства сталеплавильного направлении и считается высоко оцениваемым редким металлом. Около 90% всего производимого в мире ванадия уходит на легирование стали, остальные 10% потребляют цветная металлургия, области химии, атомно-водородная энергетика, производство ванадиевых аккумуляторов и т.д. Особое значение имеет разработка новых технологий и внедрение в практику извлечения редких металлов из разных техногенных отходов, содержащих редкие металлы и их руды. В этой статье представлена технология извлечения ванадия из Сиджакского месторождения.*

Ключевые слова: *ванадий, обжиг, сорбция, дробления, смола, кислота, осадок, технология, металл.*

VANADIY TARKIBLI RUDALARDAN VANADIY AJRATIB OLISH TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH

Kayumov Oybek Azamat o'g'li
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti dotsenti, Qarshi, O'zbekiston

Uzokov Shakhrizod Zafarjon o'g'li
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti, Qarshi, O'zbekiston

Annotatsiya. *Vanadiy zamonaviy po'lat ishlab chiqarishning turli tarmoqlarida keng qo'llaniladigan metallardan biri bo'lib, yuqori baholanadigan noyob metall hisoblanadi. Dunyoda ishlab chiqarilgan vanadiyning qariyb 90 foizi po'latni legirlashga sarflanadi, qolgan 10 foizi rangli metallurgiya, kimyo sohalari, atom-vodorod energetikasi, vanadiy akkumulyatorlarini ishlab chiqarish va boshqalarga sarflanadi. Yangi texnologiyalarni ishlab chiqish va noyob metallarni va ularning rudalarini o'z ichiga olgan turli xil texnogen chiqindilardan noyob metallarni qazib olishni amaliyotga joriy etish alohida ahamiyatga ega. Ushbu maqolada sijjak konidan vanadiyni olish texnologiyasi keltirilgan.*

Kalit so'zlar: *vanadiy, kuydirish sorbsiya, maydalash, smola, kislota, cho'kma, texnologiya, metall.*

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR EXTRACTION OF VANADIUM FROM ORE RAW MATERIALS

Kayumov Oybek Azamat ugli
Docent, Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

Uzokov Shakhrizod Zafarjon ugli
Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

Abstract. *Vanadium is one of the widely used metals in various branches of modern steelmaking and is considered a highly valued rare metal. About 90% of all vanadium produced in the world is used for steel alloying, the remaining 10% is consumed by non-ferrous metallurgy, chemistry, atomic-hydrogen energy, production of vanadium batteries, etc. Of particular importance is the development of new technologies and the introduction into practice of extracting rare metals from various technogenic waste containing rare metals and their ores. This article presents the technology of extracting vanadium from the Sidzhak deposit.*
Keywords: *vanadium, roasting, sorption, crushing, resin, acid, sediment, technology, metal.*

Введение. В последние годы в связи с мировым ростом темпа потребления и одновременным производством различных марок рудного и техногенного сырья продукции на основе железа с добавлением ванадия для усиления специальных марок сталей, делает её более привлекательной во всех отраслях. Мировое потребление ванадия составляется свыше 90% именно при производстве специальных сталей. Также широко распространённой отраслью потребления ванадия считается химическая промышленность, в частности, нефтепереработка и использование в том числе каталитического направления в виде пентаоксида ванадия. В последнее время самый распространённый и быстро растующий экономический сектор — это производство электромобилей и связанные с ним батареи ВРБ аккумуляторы на основе ванадия. В этой связи спрос на ванадий и литий очень быстро растет [1].

Широко используется потребление ванадия водородной энергетике и электронике. Как редкий металл ванадий в природе очень редко встречается виде самородного месторождения и в основном распространяется в виде вторичного металла при добыче железосодержащих руд. Основная технология производства ванадия из шлаков доменных плавок заключается как в пирометаллургическом, так и в гидрометаллургическом производстве развивающейся быстрыми темпами [2,3].

Материалы и методы. Потребление и разработка новых материалов изготовление готовой продукции на основе ванадия и осуществляется в развитых странах мира, в которых 75% всей производимой продукции сосредоточено в таких государствах как USA – более 10%, в Китай – 15%, в JAR – около 45% и др. В евросоюзе в основном производят ванадиевую продукцию за счёт привозного концентрата, полученного из шалака ЮАР [4].

В республике Узбекистан ванадиевое производство из рудного сырья, к сожалению, в данное время не используется, в связи чем вопросы, рассматриваемые в данной статье, могут служить основой для получения чистейшего V_2O_5 из Сиджакского месторождения и развития перспективы сталеплавильной индустрии в республике [5].

Таблица 1.

Химический анализ пробы 9 руды месторождения Сиджак

Компонент	$V(V_2O_5)$	Cu	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$S_{общ}$	S_S	$C_{общ}$	$C_{орг}$
Содержание, %	0,6 (1,2)	0,26	76,5	4,5	4,6	1,9	1,1	0,9	0,3	1,2	1,5

Таблица 2.

Химический анализ пробы 31 руды месторождения Сиджак

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	MnO	CaO	MgO	V_2O_5
Содержание, %	74,56	5,72	3,45	0,84	0,43	0,95	0,75	0,48(0,24)

Для исследования отобранные 9 проб с различных участков месторождения проанализированы на содержание ванадия. Содержание ванадия в пробах находилось в пределах 200-2500 г/т. Химический анализ пробы №-9 представлен в табл.1 и 2.

Проведенное изучение показало хорошие результаты для ванадиевой руды с содержанием ванадия 2400 г/т.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4-1
2024

Для полноты рационального анализа Сиджакского месторождения проведены спектральный и химический анализы, подтверждающие сканирующие методы анализа. Крупность основных минералов для дальнейшей переработки составила -50 мкм, -30 мкм, -20 мкм и -100 мкм. Полученные результаты дали возможность сделать выбор способа обогащения. Применение флотационного способа к ванадиевой руде нецелесообразно, так как руда является мало сульфидной, и основная масса ценного компонента находится в окисленном виде. По этим причинам опыты по флотационному способу не были проведены. Гравитационный способ обогащения был проведен с применением концентрационного стола и отсадочной машины, так как размер частиц выше изученного результата подтверждали очень близкие для ванадия и железа значения, которые отражались в получении гравиоконцентратов, загрязняя концентрат ванадия с железом и выход продукции увеличился из-за большого объема железа. Кроме этого, обогащение ванадия в составе концентрата при гравитационном обогащении не превышало выше 63%, где около 40% ванадия оставалось в хвостах, и которые требовали бы дополнительных мер извлечения. Таким образом, анализируя литературные источники, определились на том, что подобный такому обогащению ванадийсодержащей руды при нормальном содержании ванадий перерабатывается без обогащения с прямым выщелачиванием или пирометаллургическими способами [6].

Нами были проведены сначала подготовительные процессы руды к переработке и определено оптимальное условие обжига материала со спеканием, так как материал содержит повышенное содержание углерода, и имеющийся ванадий находится в окисленном состоянии, в котором степень растворения чуть меньше обычного. Для исследовательских целей образцы руды измельчались в щековых дробилках крупностью от 350 мм до 5-10 мм. Поскольку мы знаем, что процессы обжига продукта и селективное выщелачивание требуют руды с очень мелкой поверхностью, мы измельчаем ванадиевую руду в одноступенчатых шаровых мельницах. Исследования показали, что в процессе выделения V_2O_5 из рудного сырья степень измельчения продукта размером 1 мм составляет 80-90%, и это оказались оптимальные условия для спекания и выщелачивания серной кислотой. Размер руды 0,24-0,082 мм подвергнутый спеканию и выщелачиванию, согласно полученным нами результатам не отличался от результатов, полученных для руды размером 1 мм. Поэтому мы выбрали руду тонкостью 1 мм как оптимальные условия для обжига и селективного выщелачивания. Исследованием определялось что, выбрана именно 1-стадийная схема дробления и 1-стадийного измельчения.

После дробления ванадийсодержащей руды мы подготавливаем шихту к процессу обжига (спеканию). Для этого нам необходимо перевести ванадий в структуру, растворимую в воде и слабокислом растворе серной кислоте.

Для проведения обжига порошкообразной руды ванадия подготавливали смесь шихты со технической содой.

Процесс спекающего обжига осуществляли в лабораторной печи Муфель, германского производства Snol-1,4. В добавок, мы выбираем Na_2CO_3 50 кг/т, поскольку кальцинированная сода дешевая и удобная в использовании.

Исследование процесса спекания проводилось при различных температурах в диапазоне температур 650-850^{0}C, с временными интервалами 4-5 часов. Во время обжига руду перемешивают каждые 20-30 минут.

После того, как процесс обжига завершится, мы сможем измерить массу огарки. Тогда мы увидим, что масса уменьшилась. Основная причина в том, что при высоких температурах карбонат в руде разлагается и вызывает его летучесть. При этом карбонатные соли разлагаются на оксидах:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

Когда мы обжигали руду при 700^{0}C, огарок стал серым. Перемешиваем смесь каждые 20-30 минут. Огарки не соединились друг с другом [8].

Когда мы обжигали руду при 750^{0}C, цвет огарка стал серым. Мы перемешивали смесь каждые 20-30 минут. Наши огарки медленно начали соединяться друг с другом. Расход технической соды Na_2CO_3 50 г/кг.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4-1
2024

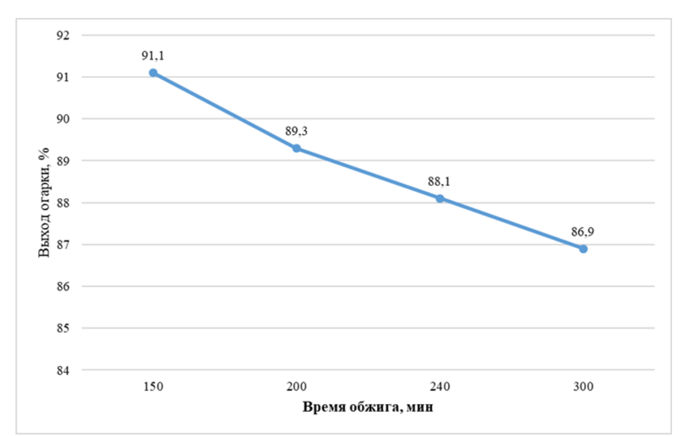


Рис.1. Зависимость выхода огарка от времени обжига руды Сиджакского месторождения Исходное количество ванадия 2400 г/т, T=700⁰С, Расход технической соды Na_2CO_3 50 г/кг.

При 850⁰С обжиг проводился бурно, и соединения образовались в виде агламерата, масса огарка уменьшилась и с уменьшением выхода качество огарка превысилось.

Оптимальный температурный режим для обжига выбирали 700 ⁰С в течение 5 часов.

После обжига получаем огарок и направляем его на выщелачивание. В качестве растворителя использовали серную кислоту (ГОСТ 4204-77) концентрации 5-10%. Продолжительность процесса выщелачивания составляла 0,5-3 часов, соотношение твердой фазы к жидкой варьировалось в пределах 1:2÷1:5, температура выщелачивания составляла 25-85ºС. В качестве окислителя использовали 10% раствор H_2O_2 (ГОСТ 177-88).

Выщелачивание ванадия проводили при сернокислотном выщелачивании обожженных ванадийсодержащих огарков в присутствии химического окислителя (10% H_2O_2) наиболее высокая степень извлечения ванадия в раствор достигается при концентрации серной кислоты 10% и применении H_2SO_4 нержавеющих кислотостойких реакторах с оборотом 500, поддержанием 65ºС, при соотношение Т:Ж=1:4 и кинетики процесса 1 час. По окончании выщелачивания пульпу фильтровали, осадок промывали водой при соотношении Т:Ж=1:3. Первый фильтрат (продуктивный раствор) использовали для последующего извлечения ванадия сорбцией.

Результаты исследования. В исследованиях использовали сульфатный раствор, состав которого представлен в табл. 3.

Сорбцию проводили в статическом режиме: перемешивание осуществляли в пачуках при объёмном соотношении смола: раствор, $V_{см}:V_р$ = 1:40, температуре 25⁰С, времени перемешивания τ = 24 ч.

Результаты по сорбции ванадия в статических условиях представлены в табл. 4.

Как видно из результатов табл. 4, после окисления раствора перекисью водорода, сорбция ванадия анионитами протекает достаточно

Таблица 3.

Состав сульфатного ванадийсодержащего раствора

Компонент	V^{4+}	V^{5+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{+2}	SO^{2-}_4	Cl^-	ОВП, мВ	pH
Концентрация, мг/л	72,8	1248,2	125	650	120	24,9	25800	400	208	1,5

Таблица 4.

Результаты по сорбции ванадия

Смола	Емкость смолы, мг/г	
	V	Fe
Амфолит ВПК	18,3	57,2
Сильноосновной анионит BD 706	12,5	0,4
Среднеосновной анионит D-301G	6,8	0,2
Слабоосновной анионит А-110	13,2	0,4
Слабоосновной анионит А-110FL	18,7	0,2
Карбоксильный катионит Токем (КУ2х8)	0,1	42,2

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4-1
2024

успешно.

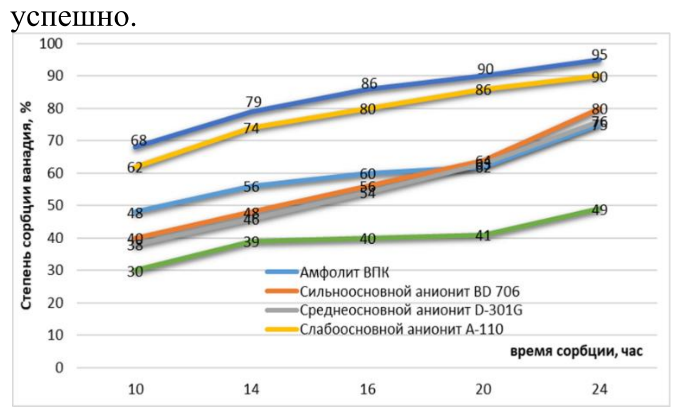


Рис.2. Зависимость сорбции ванадия от продолжительности процесса и степени сорбции при различных ионообменных смол.

Из выбранных анионитов наилучшие показатели по насыщению ванадием обеспечивают применение слабоосновных анионитов А-110 и А-110FL (фирма Purolite). Амфолит ВПК сорбирует ванадий с насыщением даже выше, чем аниониты, но он также эффективно сорбирует железо. Катионит-токем ванадий не сорбирует, поскольку он находится в форме анионов.

Десорбция ванадия из насыщенной смолы после сорбции.

Десорбцию из насыщенных смол проводили растворами 100 г/л NH_4OH и 50 г/л NaOH. (При концентрации NaOH более 60 г/л происходит омыление смолы). Перед десорбцией смолу отмывали от кислоты водой при $V_{CM}:V_P$ =1:2. Десорбцию в статических условиях вели в реакторах с мешалками, при температуре t = 40-45^{0}С, соотношении $V_{CM}:V_P$=1:10 и времени десорбции 6 ч.

Результаты по десорбции ванадия в статических условиях представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Результаты по десорбции ванадия в статических условиях

Смола	Исходное насыщение, г/л	Остаточная ёмкость, г/л		Степень десорбции V, %	
		100 г/л NH_4OH	50 г/л NaOH	100 г/л NH_4OH	50 г/л NaOH
D301G	6,8	4,3	1,8	36,7	73,5
А-110	13,2	6,7	1,2	49,2	90,9
А-110FL	15,2	6,2	1,1	47,2	92,9

Как видно из результатов табл. 5, использование раствора аммиака на операции десорбции ванадия неприемлемо, так как остаточная ёмкость по ванадию получается высокой. Использование для десорбции раствора 50 г/л NaOH обеспечивает полноту десорбции ванадия 73,5% и 90,9% для смол D301 G и А-110 соответственно.

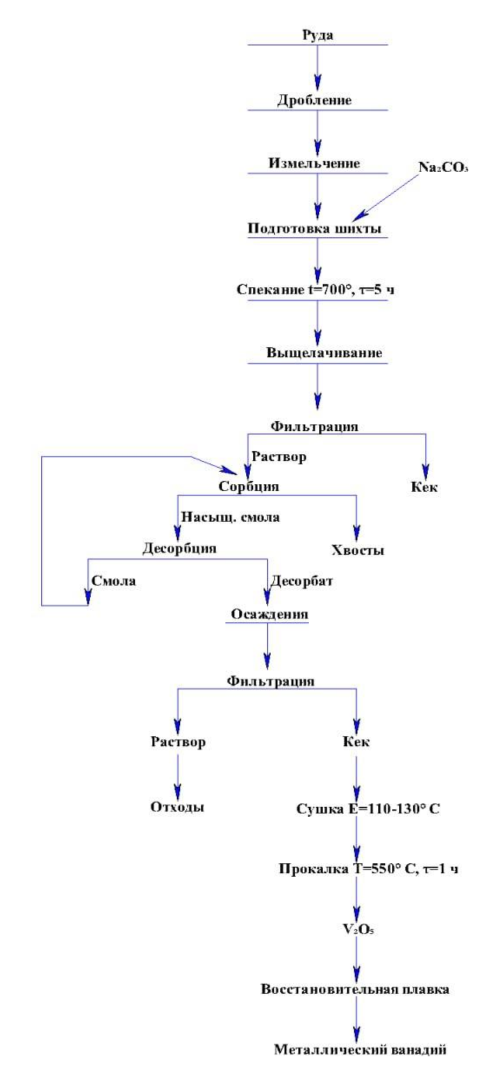


Рис.3. Предлагаемая технологическая схема получения ванадия из рудного сырья.

Учитывая более высокие значения насыщения и более высокую полноту регенерации ванадия, рекомендуем для извлечения ванадия из растворов использовать слабоосновной анионит А – 110FL.

Последовательное осаждение ванадия производится с добавлением аммиачного раствора, фильтрации и сушки полученного осадка. Последовательность процессов протекает по разработанной технологической схеме (рис 3). В конечном итоге полученную осадок прокаливали при температурах при 500-600° С и превращали

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4-1
2024

в V_2O_5. Основные лабораторные испытания были проведены до получения полупродукта ванадия до пятиокси ванадия [8].

Анализ результатов исследования. Необходимо отметить, что предлагаемая принципиальная схема не сложна в техническом осуществлении, но высокие технологические показатели выбранных процессов не достигнуты и нуждаются в проведении дополнительных исследований в данном направлении.

Заключение.

1. Исследованы минералогические и химические составы Сиджакского месторождения ванадиевых руд; произведён полный химический анализ, определено распределение ванадия в руде в средних количествах от 0,2 до 2,5 % и максимальное количество ванадия в изучаемых пробах до 6,4%.

2. Внедрение процесса сернокислотного выщелачивания огарков при добавлении окислителя и температуры 75^0C при соотношении продуктов Т:Ж=1:4, с концентрацией серной кислоты 10 % в течение 1 часа. В качестве окислителя использовали 10% раствор H_2O_2 который позволил повысить степень выщелачивания ванадия до 92,27%

3. Показано, что для эффективной сорбции ванадия анионитами в процессе сернокислотного выщелачивания необходимо добавление в растворы перекиси водорода при массовом соотношении H_2SO_4:H_2O_2 ≈ 10:1. Ванадий при этом переходит в анионную форму. Железо при этом практически не сорбируется. Для сорбции ванадия рекомендован слабоосновной анионит А-110FL. Внедрена технология сорбции ванадия из сернокислого раствора при температуре процесса 25^0C, времени перемешивания τ = 24 ч. при этим степень сорбции ванадия доведена до 95% с применением анионита А-110FL;

4. Проведены исследования по десорбции ванадия растворами аммиака и гидроокиси натрия. Рекомендовано для десорбции ванадия использовать раствор NaOH с концентрацией 50 г/л.

5. Изучены параметры осаждения ванадия из растворов в виде ванадата аммония NH_4VO_3 происходящего при осадке в интервале 60 °C, из раствора с содержанием пентооксида 60 г/л. При смешении образуется хорошо фильтрующийся осадок ванадат аммония.

Внедрение разработанной технологической схемы, включающей сочетание обжиг – выщелачивания – сорбции ванадийсодержащей руды, привело к получению высококачественных полупродуктов пентоокиси ванадия с чистотой свыше 95%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vokhidov, B. R., Kayumov, O. A. & Mamaraimov, G. F., 2023. Development technology for producing vanadium five oxide from mineral and technogenic raw materials. Sanoatda raqamli texnologiyalar, 1(1), pp. 33-39.
2. Xasanov, A. S., Voxidov, B. R. & Qayumov, O. A., 2022. Mineral va texnogen xom ashyolardan vanadiy boyitmasini olish texnologiyasini ishlab chiqish. Oriental renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences, 2(9), pp. 319-326.
3. Аймбетова, И. О., 2008. Исследование кинетики сорбции оксида ванадия. Вестник НИА РК, Том 3, pp. 80-88.
4. Бекенова, Г. К., 2004. Природные ванадиевые бронзы ванадиеносного бассейна Каратау (Южный Казахстан). Вестник ИА РК, Том 4, pp. 30-38.
5. Вохидов, Б. Р. & Каюмов, О. А., 2023. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ (ОВК-ОТРАБОТАННЫЙ ВАНАДИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР). Universum: технические науки, 10(115), pp. 13-18.
6. Вохидов, Б. Р. & Каюмов, О. А. у., 2023. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ (ОВК-ОТРАБОТАННЫЙ ВАНАДИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР). б.м.:б.н.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4-1
2024

7. Вышегородски, Д., 2004. Экономический анализ: Особенности развития Российского производства ванадия. Уральский рынок металлов, Том 11, pp. 114-120.
8. Ғайрат Мамараимов, А. Х. Б. В. О. Қ. & Qayumov, О. А. о., 2023. ЎЗБЕКИСТОН ШАРОИТИДА СУЛФАТ КИСЛОТА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ САНОАТИ ЧИҚИНДИЛАРИДАН ВАНАДИЙ БЕШ ОКСИДИНИ АЖРАТИБ ОЛИШ. Sanoatda raqamli texnologiyalar, pp. 46-55.
9. Жарский, И. М., Орехова , С. И., Курило, И. И. & Крылишович, Е. В., 2011. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания. Химия и технология, Том 3, pp. 3-7.
10. Жучков, В. И., Алыбаев, Ж. А., Бекенова, Г. К. & Джуманкулова, С. К., 2020. Обзор состояния и перспектива развития ванадиевого производства в республике Казахстан. Металлург, Том 1, pp. 69-74.
11. Каюмов, О. А. & Вохидов, Б. Р., 2023. ИЗУЧЕНИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ОКИСЛЕННЫХ РУД СИЖЖАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБОГАТИМОСТИ МИНЕРАЛОВ. Sanoatda raqamli texnologiyalar, 1(2), pp. 79-86.
12. Мамараимов, Ғ. Ф., Хасанов, А. С., Вохидов, Б. Р. & Қаюмов, О. А., 2023. ЎЗБЕКИСТОН ШАРОИТИДА СУЛФАТ КИСЛОТА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ САНОАТИ ЧИҚИНДИЛАРИДАН ВАНАДИЙ БЕШ ОКСИДИНИ АЖРАТИБ ОЛИШ. Sanoatda raqamli texnologiyalar, 2(01), pp. 46-55.
13. Нве, Ш. У., Шиляев, А. В. & Трошкина, И. Д., 2012. Сорбционные извлечение ванадия из минерализованных растворов волокнистым ионитом. Успехи в химии и химической технологии, 6(135), pp. 126-129.
14. Турдиев, Ш. Ш., Туробов, Ш. Н. & Каюмов, О. А., 2023. ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. Universum: технические науки, 7(112), pp. 12-18.
15. Турдиев, Ш. Ш., Туробов, Ш. Н. & Каюмов, О. А., 2023. ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОИДНОЙ ГРУППЫ В ЛЕЖАЛЫХ ОТХОДАХ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА. Universum: технические науки, 7(112), pp. 19-23.
16. Черноусов, Черноусов, П. И. & Монахов, И. Н., 2005. Ванадий: производство, потребление, структура. Снабженец, 11(461), pp. 124-129.
17. Чижевский, В. Б., Шавакулева, О. П. & Гмызина, Н. В., 2012. Обогащение титаномагнетитовых руд Южного Урала. Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, Том 2, pp. 5-7.